

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

13

PUBLICATION NUMBER : 08045530  
PUBLICATION DATE : 16-02-96

APPLICATION DATE : 28-07-94  
APPLICATION NUMBER : 06196125

APPLICANT : FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD;

INVENTOR : KOSEKI KAZUO;

INT.CL. : H01M 8/12 H01M 8/02

TITLE : SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a plate type holding membrane form of fuel cell which has a large output density, and can realize a large area of cell, by making at least either one of a cell substrate and a separator substrate, in a cermet with a specific mode in which a metallic matrix and a ceramics matrix are entangled.

CONSTITUTION: In a solid electrolyte type fuel cell formed by laminating unit cells made by providing a cell on a cell plate, and separators made by covering a separator substrate with an acid-proof layer, at least either one of a cell substrate and a separator substrate is made in a cermet in which a metallic matrix and a ceramics matrix which have a three-dimensional mesh structure are entangled. In this cermet, at least one compound selected from  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{TiO}_2$  is used as the ceramics matrix, and at least one metal selected from Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, and Ru is used as the metallic matrix.

COPYRIGHT: (C) JPO

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : JP8045530  
PUBLICATION DATE : 16-02-1996  
APPLICATION NUMBER : JP19940196125  
APPLICATION DATE : 28-07-1994

VOL: 1996 NO: 6  
AB. DATE : 28-06-1996 PAT: A 8045530  
PATENTEE : HIROMASA KANEKO; others: 01  
PATENT DATE: 16-02-1996

INVENTOR : KANEKO HIROMASA; others: 03

INT.CL. : H01M8/12 ;  
H01M8/02

TITLE : SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL  
CELL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a plate type holding membrane form of fuel cell which has a large output density, and can realize a large area of cell, by making at least either one of a cell substrate and a separator substrate, in a cermet with a specific mode in which a metallic matrix and a ceramics matrix are entangled.  
CONSTITUTION: In a solid electrolyte type fuel cell formed by laminating unit cells made by providing a cell on a cell plate, and separators made by covering a separator substrate with an acid-proof layer, at least either one of a cell substrate and a separator substrate is made in a cermet in which a metallic matrix and a ceramics matrix which have a three-dimensional mesh structure are entangled. In this cermet, at least one compound selected from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and TiO<sub>2</sub> is used as the ceramics matrix, and at least one metal selected from Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, and Ru is used as the metallic matrix.

Published before our priority date

(B)

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】特開平 8-45530

(43) 【公開日】平成 8 年 (1996) 2 月 16 日

(54) 【発明の名称】固体電解質型燃料電池

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01M 8/12 9444-4K

8/02 K 9444-4K

B 9444-4K

【審査請求】未請求

【請求項の数】 8

【出願形態】 FD

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】特願平 6-196125

(22) 【出願日】平成 6 年 (1994) 7 月 28 日

【新規性喪失の例外の表示】特許法第 30 条第 1 項適用申請有り 1994 年 2 月 1 日、社団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミックス協会学術論文誌」に発表

(71) 【出願人】

【識別番号】 592086961

【氏名又は名称】金児 龍征

【住所又は居所】秋田県秋田市桜ガ丘 3 丁目 8 番 15 号

(71) 【出願人】

【識別番号】 000154358

【氏名又は名称】株式会社富士電機総合研究所

【住所又は居所】神奈川県横須賀市長坂 2 丁目 2 番 1 号

(72) 【発明者】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □□

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-45530

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) February 16 day

(54) [Title of Invention] SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01M 8/12 944 4- 4K

8/02 K 944 4- 4K

B 944 4- 4K

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 8

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6-196125

(22) [Application Date] 1994 (1994) July 28 day

[Permission of Grace Period] There is Japan Patent Law Article 30 Section 1 application application, in "Journal of the Ceramic Society of Japan (0914-5400, JCSJEW)" of 1994 February 1 day and Ceramic Society of Japan issue announcement

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 592086961

[Name] KANEKO HIROMASA

[Address] Akita Prefecture Akita City Sakuragaoka 3-8-15

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000154358

[Name] FUJI ELECTRIC CORPORATE RESEARCH &amp; DEVELOPMENT LTD. (DB 69-111-2148)

[Address] Kanagawa Prefecture Yokosuka City Nagasaka 2-2-1

(72) [Inventor]

〔氏名〕金児 錠征

〔住所又は居所〕秋田県秋田市桜ガ丘3丁目8-15

(72) 〔発明者〕

〔氏名〕泰松 齊

〔住所又は居所〕秋田県秋田市桜4丁目18-20

(72) 〔発明者〕

〔氏名〕岩田 友夫

〔住所又は居所〕神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号  
株式会社富士電機総合研究所内

(72) 〔発明者〕

〔氏名〕小関 和雄

〔住所又は居所〕神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号  
株式会社富士電機総合研究所内

(74) 〔代理人〕

〔弁理士〕

(57) 〔要約〕

〔目的〕基板の結晶構造を新規にして機械的強度、電気導電性等に優れる固体電解質型燃料電池を得る。

〔構成〕三次元の網目構造を有する金属マトリクス9とセラミックスマトリクス10の絡み合ったサーメットを基板

[Name] Kaneko Hiromasa

[Address] Akita Prefecture Akita City Sakuragaoka 3-Chome 8-15

(72) [Inventor]

[Name] Yasumatsu equal/orderly

[Address] Akita Prefecture Akita City cherry 4-Chome 18-20

(72) [Inventor]

[Name] Iwata Tomoo

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokosuka City Nagasaka 2-2-1 Fuji Electric Corporate Research & Development Ltd.  
(DB 69-111-2148)

(72) [Inventor]

[Name] Ozeki Kazuo

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokosuka City Nagasaka 2-2-1 Fuji Electric Corporate Research & Development Ltd.  
(DB 69-111-2148)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

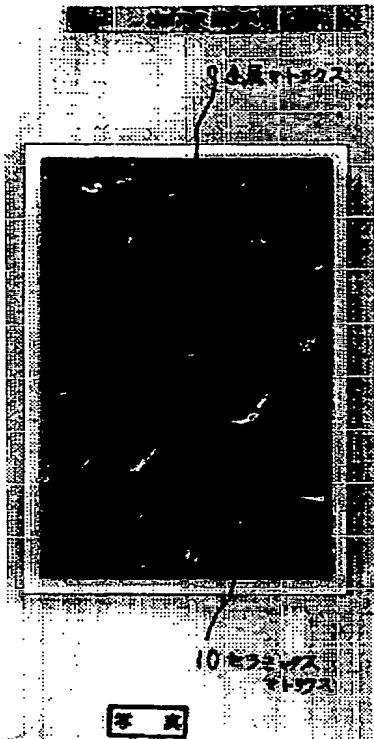
[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Solid electrolyte fuel cell which is superior in mechanical strength, electrical conductivity etc with crystal structure of the substrate as novel is obtained.

[Constitution] Intermingled cermet of metal matrix 9 and ceramic matrix 10 which possess network structure of the three-

に用いる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】セル基板に電極を配した単電池とセパレータ基板に耐酸化層を被着したセパレータを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池において、セル基板とセパレータ基板の少なくとも一つが三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池において、セラミックスマトリクスが $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ の群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 3】請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池において、金属マトリクスが  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$  の群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 4】請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池において、三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットは金属原料と酸化物原料の固相置換反応により形成されてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

dimensional is used for substrate.

#### 【Claim(s)】

[Claim 1] Laminating separator which applies oxidation-resistant layer to unit cell and the separator substrate which allot electrode to cell substrate alternately, it designates that it is a intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix where at least one of the cell substrate and separator substrate has network structure of three-dimensional in solid electrolyte fuel cell which becomes, as feature, solid electrolyte fuel cell .

[Claim 2] It designates that it is a at least one where ceramic matrix is chosen from the group of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  in solid electrolyte fuel cell which is stated in Claim 1 , as feature, solid electrolyte fuel cell .

[Claim 3] Solid electrolyte fuel cell which is made feature which is a at least one where metal matrix is chosen from group of  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$  in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 1 , densely.

[Claim 4] Intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix which possess network structure of the three-dimensional in solid electrolyte fuel cell which is stated in Claim 1 , being formed by the solid phase substitution reaction of metal starting material and oxide starting material, designates that it becomes as feature, solid electrolyte fuel cell .

【請求項5】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応の金属原料はTi, Fe, Crの群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項6】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応の酸化物原料はCoO, Cu<sub>2</sub>O, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, PdO, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>の群から選ばれた少なくとも一つであること特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項7】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応の金属原料と酸化物原料には金属添加物または酸化物添加物が加えられ、金属添加物としてAl, Co, Mn, Mo, Ni, W, Yの群から選ばれた少なくとも一つが、酸化物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>の群から選ばれた少なくとも一つが用いられることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項8】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応は真空または不活性ガス中において室温から1400°Cの範囲で階段状の温度上昇を行うことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は固体電解質を用い電気化学反応によってそのギブスの自由エネルギーを電気エネルギーに変換する固体電解質型燃料電池の構造に係り、特に平板型支持膜方式の固体電解質型燃料電池のセル基体またはセパレータ基体の構造に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は電解質にジルコニアを用い1,000°C近辺の高温で電池を作動させるため高効率、高出力の発電が期待され、かつ燃料の改質が不要もしくは容易であり電解質のメンテナンスも不要とされ、さらに燃料電池からの排出ガスは高温であるため排熱の利用範囲も広いため近年その研究開発が加速推進的に内外、官民を問わず進められている。

【0003】固体電解質型燃料電池は構造的に円筒型と平板型に大別され、いずれの型も主要材料としてセラミックが用いられる。平板型セルの代表的なものに自立膜方式と支持膜方式がある。自立膜方式では電解質である安定化ジルコニアの両面にアノードとカソードを形成し単セルとしている。しかしジルコニアの比抵抗が大きいために電解

[Claim 5] Metal starting material of solid phase substitution reaction designates that it is at least one which is chosen from group of Ti, Fe, Cr as feature in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 4, solid electrolyte fuel cell.

[Claim 6] Oxide starting material of solid phase substitution reaction makes thing feature which is at least one which is chosen from group of CoO, Cu<sub>2</sub>O, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, PdO, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 4, solid electrolyte fuel cell.

[Claim 7] At least one where metal addition product or oxide addition ones are added by metal starting material and the oxide starting material of solid phase substitution reaction in solid electrolyte fuel cell which is stated in Claim 4, are chosen from group of Al, Co, Mn, Mo, Ni, W, Y as metal addition product, it designates that it can use at least one which is chosen from group of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> as the oxide as feature, solid electrolyte fuel cell.

[Claim 8] solid phase substitution reaction designates that from room temperature stepped temperature rise is done in range of the 1400 °C in vacuum or inert gas as feature in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 4, solid electrolyte fuel cell.

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

[Field of Industrial Application] This invention making use of solid electrolyte, relates to structure of the solid electrolyte fuel cell which converts free energy of Gibbs to electrical energy with the electrochemical reaction regards structure of cell substrate or separator substrate of solid electrolyte fuel cell of especially flat sheet type support membrane system.

##### 【0002】

[Prior Art] As for solid electrolyte fuel cell in electrolyte in order battery to operate with the high temperature of 1,000 °C neighborhood, making use of zirconia high efficiency, Generation of electricity of high output is expected, at same time improvement of fuel is unnecessary or easy and maintenance of the electrolyte and to make unnecessary, because furthermore exhaust gas from the fuel cell it is a high temperature, because use limit of waste heat is wide, recently the research and development is advanced to accelerated progress regardless of inside and outside, government and private sector.

【0003】Solid electrolyte fuel cell is roughly classified by cylinder and flat sheet type to the structural, can use ceramic any type as principal material. There is a self supporting membrane system and a support membrane system in representative ones of flat sheet type cell. With self supporting membrane system it forms anode and cathode in both surfaces of the stabilized zirconia which

質の厚さは100~200 $\mu\text{m}$ 程度にする必要がある。この場合ジルコニアの薄膜化あるいは製造時のハンドリングの問題など自立膜方式ではセルの大面积積化が困難である。一方支持膜方式では強度を持った例えばアノード基板上に電解質であるジルコニア、カソードを形成するためセルの大面积積化が可能となる。後者の支持膜方式におけるアノード基板には当然ながら、

①セル本体の構造物として機械的強度に優れること。

【0004】②燃料に対するガス透過性に優れること。

③電気電導性に優れること。

④熱膨張係数（熱膨張率）が固体電解質であるYSZ(8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)と同等であること。

⑤難焼結性であること。

の諸特性を満たすことが求められ、長年にわたってアノード基板の開発が進められてきた。表1にこれまでに公表された最も優れた代表的なアノード基板の組成とその諸特性を示す。

【0005】

【表1】

| 組成   | 51v%Ni-YSZ                  |
|--|-----------------------------|
| 機械的強度 /MPa   | 10~20                       |
| 気孔率 /%   | 25~35                       |
| ガス透過率 /cm <sup>4</sup> g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | 2.0 × 10 <sup>-3</sup>      |
| 比抵抗 /Ω · cm  | 1.5 ~2.5 × 10 <sup>-8</sup> |
| 熱膨張率   | 10.8~11.2×10 <sup>-6</sup>  |

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述のような従来のアノードセル基板またはセパレータ基板を用いた固体電解質型燃料電池においては未だその特性が充分ではなく、アノードセル基板またはセパレータ基板の新規な構造を用いることにより、機械的強度、ガス透過性、電気電導性が従来のものより向上し熱膨張率がYSZと同等であり、さらに金属成分が難焼結性を示すアノードセル基板または

is a electrolyte has made unit cell. But as for thickness of electrolyte it is necessary to make 100 to 200  $\mu\text{m}$  extent because specific resistance of zirconia is large. In this case with self supporting membrane system such as making thin film of zirconia or problem of the handling when producing surface area enlarging of cell is difficult. On one hand in order with support membrane system to form zirconia, cathode which is a electrolyte on for example anode substrate which had strength, surface area enlarging of cell becomes possible. In anode substrate in support membrane system of the latter proper,

circle-1.. Be superior in mechanical strength as structure of cell main body.

[0004] circle-2.. Be superior in gas permeability for fuel.

circle-3.. Be superior in electrical conductivity.

circle-4.. It must be equal to YSZ(8 mol %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ZrO<sub>2</sub>) where thermal expansion coefficient (thermal expansion coefficient) is solid electrolyte.

circle-5.. It must be a difficult sintering.

It could seek fact that characteristic are filled up, development of the anode substrate was advanced over long year. So far being published to Table 1 composition and characteristic of the representative anode substrate which most is superior are shown.

[0005]

[Table 1]

[0006]

【Problems to be Solved by the Invention】But uses conventional anode cell substrate or separator substrate an above-mentioned way regarding the solid electrolyte fuel cell which, Still characteristic is not satisfactory, mechanical strength, gas permeability, electrical conductivity improves from conventional ones by using novel structure of anode cell substrate or separator substrate, and thermal expansion ratio is equal to YSZ, furthermore anode cell

セパレータ基板を開発し、以て出力密度が大きくてセルの大面積化が可能な平板型支持膜方式の固体電解質型燃料電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によればセル基板に電極を配した単電池とセパレータ基板に耐酸化層を被着したセパレータを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池において、セル基板とセパレータ基板の少なくとも一つが三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットであるとすることにより達成される。

【0008】上記のサーメットにおいてセラミックスマトリクスは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ の群から選ばれた少なくとも一つが用いられ、金属マトリクスは $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$ の群から選ばれた少なくとも一つが用いられる。また上記の三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットは金属原料と酸化物原料の固相置換反応により形成することができ、この際に金属原料としては $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ の群から選ばれた少なくとも一つが用いられ、酸化物原料としては $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ の群から選ばれた少なくとも一つが用いられる。

【0009】固相置換反応が $\text{A}_{x0} + \text{yB} \rightarrow \text{xA} + \text{By}_0$ である場合に酸化物粉末と金属粉末の所定のモル比は $1 : y$ またはそれ以上にする。さらに上述の固相置換反応においては金属添加物または酸化物添加物が用いられ、金属添加物として $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Y}$ の群から選ばれた少なくとも一つ、酸化物添加物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ の群から選ばれた少なくとも一つが有効に用いられる。

【0010】この場合の添加の上限は出発原料全量に対して $20$ 重量%であり、 $10$ 重量%以下が適当である。そして上述の固相置換反応においては真空または不活性ガス中において室温から $1400^{\circ}\text{C}$ の範囲で階段状な温度上昇が行われる。

## 【0011】

【作用】金属マトリクスとセラミックスマトリクスが互いに3次元的に入り組んだ網目構造は目的とする金属とセラミックスを単に混合したものと異なり、金属マトリクスとセラミックスマトリクスそれぞれが一体構造を示して連続的に繋がった構造体が得られる。

## 【0012】熱膨張率の整合性は金属マトリクスとセラミ

substrate or separator substrate where metal component shows the difficult sintering is developed, output density is large and it is to offer the solid electrolyte fuel cell of flat type support membrane system where surface area enlarging of cell is possible.

## [0007]

[Means to Solve the Problems] Above-mentioned object according to this invention laminating these separator which applies oxidation-resistant layer to unit cell and separator substrate which allot the electrode to cell substrate alternately, is achieved by assuming that it is a intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix where at least one of cell substrate and the separator substrate has network structure of three-dimensional in solid electrolyte fuel cell which becomes.

[0008] As for ceramic matrix it can use at least one which is chosen from group of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  in above-mentioned cermet, as for metal matrix it can use the at least one which is chosen from group of  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$ . In addition as for intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix which possess the network structure of above-mentioned three-dimensional, it is possible, it can use the at least one which is chosen from group of  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$  as metal starting material in this case, to form with solid phase substitution reaction of metal starting material and oxide starting material it can use the at least one which is chosen from group of  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  as oxide starting material.

[0009] When solid phase substitution reaction is  $\text{A}_{x0} + \text{yB} \rightarrow \text{xA} + \text{By}_0$  or it makes specified mole ratio of the oxide powder and metal powder above that. Furthermore it can use metal addition product or oxide addition ones regarding the above-mentioned solid phase substitution reaction, making at least one and oxide addition ones which are chosen from group of  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Y}$ , as metal addition product it can use at least one which is chosen from group of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  effectively.

[0010] Upper limit of addition in this case is  $20$  wt% vis-a-vis starting material total amount, the  $10$  wt% or less is suitable. And regarding above-mentioned solid phase substitution reaction from room temperature stepped temperature rise is done in range of  $1400^{\circ}\text{C}$  in vacuum or inert gas.

## [0011]

[Work or Operations of the Invention] As for network structure where metal matrix and ceramic matrix are complicated mutually in 3-dimensional metal matrix and ceramic matrix each one showing integrated structure unlike those which mix metal and ceramic which are made the objective simply, structure which is connected to continuous is acquired.

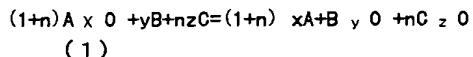
[0012] Conformity of thermal expansion coefficient is decided by

ックスマトリクスの量比により決定される。また凹凸に富んだ網目構造でお互いの接触面積が大きいため金属マトリクスとセラミックスマトリクス間の界面強度が大きい。一旦セラミックスマトリクスが金属マトリクスの間に介在する網目構造が形成されるとそれが物質移動の拡散障害となる。

【0013】金属原料と酸化物原料の間で固相置換反応を行うと、金属原料と酸化物原料の間で酸素のやり取りによる物質移動がおこり、生成物の再配列が起こる。金属原料としてはTi, Fe, Crの群から選ばれた少なくとも一つを用い、酸化物原料としてPtO<sub>2</sub>, PdO, RuO<sub>2</sub>, NiO, CoO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Oの群から選ばれた少なくとも一つを用いると固相置換反応が可能となる。

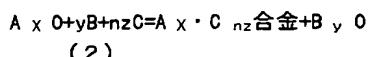
【0014】上述の固相置換反応における金属添加物または酸化物添加物は①サーメット生成の反応速度を低下させて組織を微細化し、②生成相の組成を変化させ、③微細な酸化物を分散させる。このようにしてサーメットの熱膨張率、機械的強度、電気導率を変化させることができる。①、③の場合には還元されにくいアルミナAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、マグネシアMgO、シリカSiO<sub>2</sub>、イットリアY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ジルコニアZrO<sub>2</sub>等の微粒の酸化物を出発原料に添加する。②の場合には金属添加と酸化物添加の場合がある。

【0015】金属Cを添加する場合はCがBと同程度またはそれ以上に酸素との親和力が強い場合、例えばNiO-TiにCrやAlを加える場合は(1)式の反応を起こす。

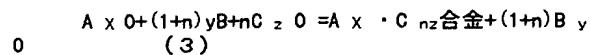


またCがBより酸素との親和力が弱い場合例えばNiO-TiにCuやPtを添加する場合は(2)式の反応が起こる。

#### 【0016】



の反応が生じる。酸化物C<sub>z</sub>Oを添加する場合はC<sub>z</sub>OがBによって還元されるとすると、例えばNiO-TiにCoOやCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えるようなとき(3)式の反応が起こる。



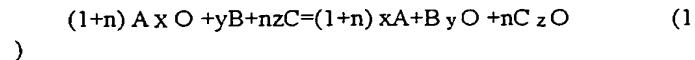
C<sub>z</sub>OがBによって還元されないときは例えばNiO-TiにSrOやBaOを加えるようなとき(4)式の反応が起こる。

weight ratio of metal matrix and theceramic matrix. In addition because mutual contact area is large with network structure which isrich to relief interface strength between metal matrix and ceramic matrix is large. Once when network structure where ceramic matrix lies between between metal matrix isformed that becomes scattering fault of substance migration.

[0013] When solid phase substitution reaction is done between metal starting material and oxide starting material, substance migration dueto exchanging oxygen between metal starting material and oxide starting material happens, thererarrangement of product happens. When at least one which is chosen from group of Pt O<sub>2</sub>, Pd O, Ru O<sub>2</sub>, NiO, CoO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O making useof at least one which is chosen from group of Ti, Fe, Cr as metal starting material,as oxide starting material is used solid phase substitution reaction becomes possible.

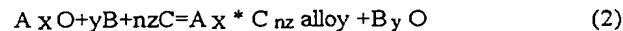
[0014] As for any metal addition product or oxide addition things in above-mentioned solid phase substitution reaction the.circle-1.. reaction rate of cermet formation decreasing, narrowing to do structure, the.circle-2.. composition of produced phase changing, circle-3.. microscopic oxide is dispersed. thermal expansion ratio, mechanical strength, electrical conductivity of cermet it can change this way. In case of .circle-1...circle-3. oxide of alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnesia MgO, silica SiO<sub>2</sub>, yttria Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zirconia ZrO<sub>2</sub> or other fine grain which is difficult to berduced is added to starting material. In case of .circle-2. there is a case of metal addition and oxide addition.

[0015] When metal C is added, when C affinity of B and thesame extent or oxygen is strong above that, when Cr and Al are added to for example NiO-Ti, reaction of Formula (1) is caused.

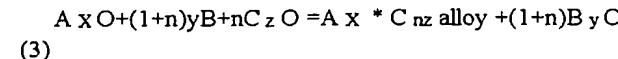


In addition when C affinity of oxygen is weaker than theB, when Cu and Pt are added in for example NiO-Ti, reactionof Formula (2) happens.

#### [0016]

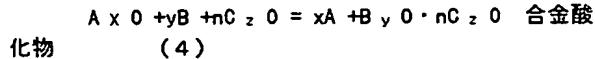


Reaction occurs. When oxide C<sub>z</sub>O is added, when we assume, th at C<sub>z</sub>O it is reducedby B, adds CoO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to for example NiO-Ti being, kind ofwhen, reaction of Formula (3) happens.



C<sub>z</sub>O when being reduced by B SrO and BaO tothe for example NiO-Ti, adds being, kind of when, reaction of Formula (4)

## 【0017】



固相置換反応において真空または不活性ガス中において室温から1400°Cの範囲で階段状の温度上昇が行われると急激な反応が抑えられる。

## 【0018】

【実施例】次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。

## 実施例1

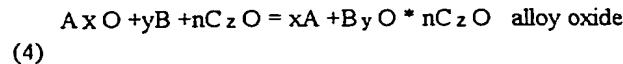
用いた金属粉末と酸化物粉末および添加物粉末の組成と粒径を表2、表3、表4に示す。酸化物粉末と金属粉末が所定のモル比になるよう混合し、ポリビニルアルコール水溶液を所定量加えて十分に混合した後、一軸プレスを用いて直径25mm、高さ3~5mmの円板または5×6×40mmの角柱になるよう200MPaの圧力で成形して成形体を形成した。

【0019】固相置換反応が $A_xO + yB \rightarrow xA + B_yO$ である場合に酸化物粉末と金属粉末の所定のモル比は1:yにし焼結時に雰囲気ガスによる酸化がある場合には1:y以上にする。添加物の配合比は添加物が還元されにくく合金酸化物を作らない場合には $A_x: B: \text{添加物の所定のモル比} = 1: y: \text{添加物モル量}$ とし、(1)の反応を起こす所定のモル比を $(1+n): y: n$ とする。(2)の反応を起こす場合は $1: y: n$ とする。(3)の反応を起こす場合は $1: (1+n)y: n$ とする。(4)の反応を起こす場合は $y: n$ とする。添加物を過剰に加えるときは20重量%が限度である。

【0020】得られた成形体をアルゴンガス雰囲気下で所定の温度で脱脂した後、250°C/hで昇温し、所定の温度で固相置換反応を進行させた。図1ないし図4はこの発明の実施例に係る固相置換反応の昇温パターンを示す線図である。図1で昇温パターンが幾つかの段数で構成されているが700°C以下で数回に分けて熱処理しているのはそれぞれの固相置換反応の断熱温度が高いため融解を伴う燃焼合成反応やテルミット反応のような急激な反応とならないようにして緻密な反応層を形成するためであり、1100°C以上で反応させる場合に900°Cで一定時間熱処理するのでは組織を均一化するためである。

happens.

## [0017]



In solid phase substitution reaction when from room temperature stepped temperature rise is done in range of the 1400 °C, in in vacuum or inert gas you can hold down sudden reaction.

## [0018]

[Working Example(s)] Next Working Example of this invention is explained on basis of the drawing.

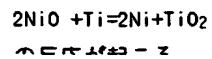
## Working Example 1

Composition and particle diameter of metal powder and oxide powder and additive powder which it uses are shown in Table 2, Table 3, Table 4. In order for oxide powder and metal powder to become specified mole ratio, mixing, the predetermined amount adding poly vinyl alcohol aqueous solution and after mixing to fully, in order to become disk of diameter 25 mm and height 3 to 5 mm or angular prism of 5 X 6 X 40 mm, making use of single screw press forming with pressure of 200 MPa it formed the molded article.

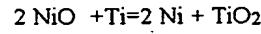
[0019] When solid phase substitution reaction is  $A_xO + yB \rightarrow xA + B_yO$  it designates specified mole ratio of oxide powder and the metal powder as 1:y, when sintering when there is a oxidation due to the atmosphere gas, it makes above 1:y. proportion of additive when additive to be reduced alloy oxide is not made difficult, designates specified mole ratio of  $A_x: B: \text{additive}$  as 1:y: additive molar amount, designates specified mole ratio which causes reaction of (1) as  $(1+n): y: n$ . When reaction of (2) is caused, it makes 1:y:n. When reaction of (3) is caused, it makes 1:(1+n)y:n. When reaction of (4) is caused, it makes y:n. When adding additive to excess, 20 weight % is limit.

[0020] Molded article which it acquires under argon gas atmosphere with specified temperature degreasing after doing, temperature rise was done with 250 °C/hr, solid phase substitution reaction was advanced with specified temperature. Figure 1 through Figure 4 is line drawing which shows temperature rise pattern of solid phase substitution reaction which relates to Working Example of this invention. With Figure 1 temperature rise pattern is formed with several step number, but, Dividing into several times with 700 °C or below, what thermal processing it has done, because insulating temperature of respective solid phase substitution reaction is high, is, in order to form dense reaction layer, not to become sudden reaction like sintering and synthesis reaction and thermite reaction which accompany melting when it reacts with 1100 °C or higher what constant time thermal processing it does with 900 °C in order making uniform to do weave.

【0021】酸化物  $A_xO$  が金属 A に還元され、金属 B は酸化されて酸化物  $B_yO$  を形成する。つまり固相内の酸素が置換される。例えば酸化物が  $NiO$  で金属が  $Ti$  の場合に



[0021] Oxide A  $x$  O is reduced by metal A , metal B oxidation being done,forms oxide B  $y$  O . In other words oxygen inside solid phase is substituted. for example oxide being  $\text{NiO}$  , metal is Ti to when





International Science and Technology Associates, Inc.  
551 West Lancaster Avenue, Suite 212, Haverford, PA 19041 USA  
Voice: 800-430-5727, 610-527-4500 Fax: 610-527-2041  
Internet: sales@intlscience.com, WWW: http://www.intlscience.com

## TELEFAX

To : A. R. Collingwood

+44 (161) 4802622

From : Yumiko Omote

Re : JP08-45530A ConvertedKokai

Pages : 22

Thank you for your order.

|   |  |
|---|--|
| (19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)  | (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)□□  |
| (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)  | (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)  |
| (11) 【公開番号】 特開平 8 - 4 5 5 3 0   | (11) [Publication Number of Unexamined Application (A) ] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 45530   |
| (43) 【公開日】 平成 8 年 (1996) 2 月 16 日   | (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) February 16 day  |
| (54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池   | (54) [Title of Invention] SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL  |
| (51) 【国際特許分類第 6 版】  | (51) [International Patent Classification 6th Edition]   |
| H01M 8/12 9444-4K   | H01M 8/12 944 4- 4K  |
| 8/02 K 9444-4K  | 8/02 K 944 4- 4K   |
| B 9444-4K   | B 944 4- 4K  |
| 【審査請求】 未請求  | [Request for Examination] Examination not requested  |
| 【請求項の数】 8   | [Number of Claims] 8   |
| 【出願形態】 FD   | [Form of Application] FD   |
| 【全頁数】 9   | [Number of Pages in Document] 9  |
| (21) 【出願番号】 特願平 6 - 1 9 6 1 2 5   | (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 1961 25   |
| (22) 【出願日】 平成 6 年 (1994) 7 月 28 日   | (22) [Application Date] 1994 (1994) July 28 day  |
| 【新規性喪失の例外の表示】 特許法第 30 条第 1 項適用申請有り 1994 年 2 月 1 日、社団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミックス協会学術論文誌」に発表 | [Permission of Grace Period] There is Japan Patent Law Article 30 Section 1 application application, in " Journal of the Ceramic Society of Japan (0914-5400, JCSJEW) " of 1994 February 1 day and Ceramic Society of Japan issue announcement |
| (71) 【出願人】  | (71) [Applicant]   |
| 【識別番号】 5 9 2 0 8 6 9 6 1  | [Applicant Code] 592086961   |
| 【氏名又は名称】 金児 紘征  | [Name] KANEKO HIROMASA   |
| 【住所又は居所】 秋田県秋田市桜ガ丘 3 丁目 8 番 15 号  | [Address] Akita Prefecture Akita City Sakuragaoka 3-8-15   |
| (71) 【出願人】  | (71) [Applicant]   |
| 【識別番号】 0 0 0 1 5 4 3 5 8  | [Applicant Code] 000154358   |
| 【氏名又は名称】 株式会社富士電機総合研究所  | [Name] FUJI ELECTRIC CORPORATE RESEARCH & DEVELOPMENT LTD. (DB 69-111-2148)  |
| 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂 2 丁目 2 番 1 号  | [Address] Kanagawa Prefecture Yokosuka City Nagasaka 2-2-1   |
| (72) 【発明者】  | (72) [Inventor]  |

【氏名】金児 錠征

【住所又は居所】秋田県秋田市桜ヶ丘3丁目8-15

(72) 【発明者】

【氏名】泰松 斎

【住所又は居所】秋田県秋田市桜4丁目18-20

(72) 【発明者】

【氏名】岩田 友夫

【住所又は居所】神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号  
株式会社富士電機総合研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】小閻 和雄

【住所又は居所】神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号  
株式会社富士電機総合研究所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】基板の結晶構造を新規にして機械的強度、電気導電性等に優れる固体電解質型燃料電池を得る。

【構成】三次元の網目構造を有する金属マトリクス9とセラミックスマトリクス10の絡み合ったサーメットを基板

[Name] Kaneko Hiromasa

[Address] Akita Prefecture Akita City Sakuragaoka 3-Chome 8-15

(72) [Inventor]

[Name] Yasumatsu equal/orderly

[Address] Akita Prefecture Akita City cherry 4-Chome 18-20

(72) [Inventor]

[Name] Iwata Tomoo

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokosuka City Nagasaka 2-2-1 Fuji Electric Corporate Research &amp; Development Ltd. (DB 69-111-2148)

(72) [Inventor]

[Name] Ozeki Kazuo

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokosuka City Nagasaka 2-2-1 Fuji Electric Corporate Research &amp; Development Ltd. (DB 69-111-2148)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Solid electrolyte fuel cell which is superior in mechanical strength, electrical conductivity etc with crystal structure of the substrate as novel is obtained.

[Constitution] Intermingled cermet of metal matrix 9 and ceramic matrix 10 which possess network structure of the three-

に用いる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】セル基板に電極を配した単電池とセパレータ基板に耐酸化層を被着したセパレータを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池において、セル基板とセパレータ基板の少なくとも一つが三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池において、セラミックスマトリクスが  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  の群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 3】請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池において、金属マトリクスが  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$  の群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項 4】請求項 1 に記載の固体電解質型燃料電池において、三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットは金属原料と酸化物原料の固相置換反応により形成されてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

dimensional is used for substrate.

#### 【Claim(s)]

[Claim 1] Laminating separator which applies oxidation-resistant layer to unit cell and the separator substrate which allot electrode to cell substrate alternately, it designates that it is a intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix where at least one of the cell substrate and separator substrate has network structure of three-dimensional in solid electrolyte fuel cell which becomes, as feature, solid electrolyte fuel cell .

[Claim 2] It designates that it is at least one where ceramic matrix is chosen from the group of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  in solid electrolyte fuel cell which is stated in Claim 1 , as feature, solid electrolyte fuel cell .

[Claim 3] Solid electrolyte fuel cell which is made feature which is at least one where metal matrix is chosen from group of  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$  in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 1 , densely.

[Claim 4] Intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix which possess network structure of the three-dimensional in solid electrolyte fuel cell which is stated in Claim 1 , being formed by the solid phase substitution reaction of metal starting material and oxide starting material, designates that it becomes as feature, solid electrolyte fuel cell .

【請求項5】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応の金属原料はTi, Fe, Crの群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項6】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応の酸化物原料はCoO, Cu<sub>2</sub>O, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, PdO, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>の群から選ばれた少なくとも一つであること特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項7】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応の金属原料と酸化物原料には金属添加物または酸化物添加物が加えられ、金属添加物としてAl, Co, Mn, Mo, Ni, W, Yの群から選ばれた少なくとも一つが、酸化物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>の群から選ばれた少なくとも一つが用いられることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項8】請求項4に記載の固体電解質型燃料電池において、固相置換反応は真空または不活性ガス中において室温から1400°Cの範囲で階段状の温度上昇を行うことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は固体電解質を用い電気化学反応によってそのギブスの自由エネルギーを電気エネルギーに変換する固体電解質型燃料電池の構造に係り、特に平板型支持膜方式の固体電解質型燃料電池のセル基体またはセパレータ基体の構造に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は電解質にジルコニアを用い1,000°C近辺の高温で電池を作動させるため高効率、高出力の発電が期待され、かつ燃料の改質が不要もしくは容易であり電解質のメンテナンスも不要とされ、さらに燃料電池からの排出ガスは高温であるため排熱の利用範囲も広いため近年その研究開発が加速推進的に内外、官民を問わず進められている。

【0003】固体電解質型燃料電池は構造的に円筒型と平板型に大別され、いずれの型も主要材料としてセラミックが用いられる。平板型セルの代表的なものに自立膜方式と支持膜方式がある。自立膜方式では電解質である安定化ジルコニアの両面にアノードとカソードを形成し単セルとしている。しかしジルコニアの比抵抗が大きいために電解

[Claim 5] Metal starting material of solid phase substitution reaction designates that it is at least one which is chosen from group of Ti, Fe, Cr as feature in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 4, solid electrolyte fuel cell.

[Claim 6] Oxide starting material of solid phase substitution reaction makes thing feature which is at least one which is chosen from group of CoO, Cu<sub>2</sub>O, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, PdO, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 4, solid electrolyte fuel cell.

[Claim 7] At least one where metal addition product or oxide addition ones are added by metal starting material and the oxide starting material of solid phase substitution reaction in solid electrolyte fuel cell which is stated in Claim 4, are chosen from group of Al, Co, Mn, Mo, Ni, W, Y as metal addition product, it designates that it can use at least one which is chosen from group of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> as the oxide as feature, solid electrolyte fuel cell.

[Claim 8] solid phase substitution reaction designates that from room temperature stepped temperature rise is done in range of the 1400 °C in vacuum or inert gas as feature in solid electrolyte fuel cell which is stated in the Claim 4, solid electrolyte fuel cell.

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

[Field of Industrial Application] This invention making use of solid electrolyte, relates to structure of the solid electrolyte fuel cell which converts free energy of Gibbs to electrical energy with the electrochemical reaction regards structure of cell substrate or separator substrate of solid electrolyte fuel cell of especially flat sheet type support membrane system.

##### 【0002】

[Prior Art] As for solid electrolyte fuel cell in electrolyte in order battery to operate with the high temperature of 1,000 °C neighborhood, making use of zirconia high efficiency, Generation of electricity of high output is expected, at same time improvement of fuel is unnecessary or easy and maintenance of the electrolyte and to make unnecessary, because furthermore exhaust gas from the fuel cell it is a high temperature, because use limit of waste heat is wide, recently the research and development is advanced to accelerated progress regardless of inside and outside, government and private sector.

【0003】Solid electrolyte fuel cell is roughly classified by cylinder and flat sheet type to the structural, can use ceramic any type as principal material. There is a self supporting membrane system and a support membrane system in representative ones of flat sheet type cell. With self supporting membrane system it forms anode and cathode in both surfaces of the stabilized zirconia which

質の厚さは100~200μm程度にする必要がある。この場合ジルコニアの薄膜化あるいは製造時のハンドリングの問題など自立膜方式ではセルの大面積化が困難である。一方支持膜方式では強度を持った例えばアノード基板上に電解質であるジルコニア、カソードを形成するためセルの大面積化が可能となる。後者の支持膜方式におけるアノード基板には当然ながら、

①セル本体の構造物として機械的強度に優れること。

【0004】②燃料に対するガス透過性に優れること。

③電気電導性に優れること。

④熱膨張係数（熱膨張率）が固体電解質であるYSZ(8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)と同等であること。

⑤難焼結性であること。

の諸特性を満たすことが求められ、長年にわたってアノード基板の開発が進められてきた。表1にこれまでに公表された最も優れた代表的なアノード基板の組成とその諸特性を示す。

【0005】

【表1】

| 組成   | 51v%Ni-YSZ                  |
|--|-----------------------------|
| 機械的強度 /MPa   | 10~20                       |
| 気孔率 /%   | 25~35                       |
| ガス透過率 /cm <sup>4</sup> g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | 2.0 × 10 <sup>-3</sup>      |
| 比抵抗 /Ω · cm  | 1.5 ~2.5 × 10 <sup>-2</sup> |
| 熱膨張率   | 10.8~11.2×10 <sup>-6</sup>  |

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述のような従来のアノードセル基板またはセパレータ基板を用いた固体電解質型燃料電池においては未だその特性が充分ではなく、アノードセル基板またはセパレータ基板の新規な構造を用いることにより、機械的強度、ガス透過性、電気電導性が従来のものより向上し熱膨張率がYSZと同等であり、さらに金属成分が難焼結性を示すアノードセル基板または

is a electrolyte has made unit cell. But as for thickness of electrolyte it is necessary to make 100 to 200 μm extent because specific resistance of zirconia is large. In this case with self supporting membrane system such as making thin film of zirconia or problem of the handling when producing surface area enlarging of cell is difficult. On one hand in order with support membrane system to form zirconia, cathode which is a electrolyte for example anode substrate which had strength, surface area enlarging of cell becomes possible. In anode substrate in support membrane system of the latter proper,

.circle-1.. Be superior in mechanical strength as structure of cell main body.

[0004] .circle-2.. Be superior in gas permeability for fuel.

.circle-3.. Be superior in electrical conductivity.

.circle-4.. It must be equal to YSZ(8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ZrO<sub>2</sub>) where thermal expansion coefficient (thermal expansion coefficient) is solid electrolyte.

.circle-5.. It must be a difficult sintering.

It could seek fact that characteristic are filled up, development of the anode substrate was advanced over long year. So far being published to Table 1 composition and characteristic of the representative anode substrate which most is superior are shown.

[0005]

[Table 1]

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] But uses conventional anode cell substrate or separator substrate an above-mentioned way regarding the solid electrolyte fuel cell which, Still characteristic is not satisfactory, mechanical strength, gas permeability, electrical conductivity improves from conventional ones by using novel structure of anode cell substrate or separator substrate, and thermal expansion ratio is equal to YSZ, furthermore anode cell

セパレータ基板を開発し、以て出力密度が大きくてセルの大面積化が可能な平板型支持膜方式の固体電解質型燃料電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上述の目的はこの発明によればセル基板に電極を配した単電池とセパレータ基板に耐酸化層を被着したセパレータを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池において、セル基板とセパレータ基板の少なくとも一つが三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットであるとすることにより達成される。

【0008】 上記のサーメットにおいてセラミックスマトリクスは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  の群から選ばれた少なくとも一つが用いられ、金属マトリクスは $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$  の群から選ばれた少なくとも一つが用いられる。また上記の三次元の網目構造を有する金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットは金属原料と酸化物原料の固相置換反応により形成することができ、この際に金属原料としては $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ の群から選ばれた少なくとも一つが用いられ、酸化物原料としては $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  の群から選ばれた少なくとも一つが用いられる。

【0009】 固相置換反応が $\text{A}_x\text{O} + \text{yB} \rightarrow \text{xA} + \text{B}_y\text{O}$  である場合に酸化物粉末と金属粉末の所定のモル比は $1:y$  またはそれ以上にする。さらに上述の固相置換反応においては金属添加物または酸化物添加物が用いられ、金属添加物として $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Y}$ の群から選ばれた少なくとも一つ、酸化物添加物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  の群から選ばれた少なくとも一つが有効に用いられる。

【0010】 この場合の添加の上限は出発原料全量に対して $20$ 重量%であり、 $10$ 重量%以下が適当である。そして上述の固相置換反応においては真空または不活性ガス中において室温から $1400^{\circ}\text{C}$ の範囲で階段状な温度上昇が行われる。

## 【0011】

【作用】 金属マトリクスとセラミックスマトリクスが互いに3次元的に入り組んだ網目構造は目的とする金属とセラミックスを単に混合したものと異なり、金属マトリクスとセラミックスマトリクスそれぞれが一体構造を示して連続的に繋がった構造体が得られる。

## 【0012】 热膨張率の整合性は金属マトリクスとセラミ

substrate or separator substrate where metal component shows the difficult sintering is developed, output density is large and it is to offer the solid electrolyte fuel cell of flat type support membrane system where surface area enlarging of cell is possible.

## [0007]

[Means to Solve the Problems] Above-mentioned object according to this invention laminating the separator which applies oxidation-resistant layer to unit cell and separator substrate which allocates the electrode to cell substrate alternately, is achieved by assuming that it is a intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix where at least one of cell substrate and the separator substrate has network structure of three-dimensional in solid electrolyte fuel cell which becomes.

[0008] As for ceramic matrix it can use at least one which is chosen from group of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  in above-mentioned cermet, as for metal matrix it can use the at least one which is chosen from group of  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$ . In addition as for intermingled cermet of metal matrix and ceramic matrix which possess the network structure of above-mentioned three-dimensional, it is possible, it can use the at least one which is chosen from group of  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$  as metal starting material in this case, to form with solid phase substitution reaction of metal starting material and oxide starting material it can use the at least one which is chosen from group of  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  as oxide starting material.

[0009] When solid phase substitution reaction is  $\text{A}_x\text{O} + \text{yB} \rightarrow \text{xA} + \text{B}_y\text{O}$   $1:y$  or it makes specified mole ratio of the oxide powder and metal powder above that. Furthermore it can use metal addition product or oxide addition ones regarding the above-mentioned solid phase substitution reaction, making at least one and oxide addition ones which are chosen from group of  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Y}$ , as metal addition product it can use at least one which is chosen from group of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  effectively.

[0010] Upper limit of addition in this case is 20 wt% vis-a-vis starting material total amount, the 10 wt% or less is suitable. And regarding above-mentioned solid phase substitution reaction from room temperature stepped temperature rise is done in range of  $1400^{\circ}\text{C}$  in vacuum or inert gas.

## [0011]

[Work or Operations of the Invention] As for network structure where metal matrix and ceramic matrix are complicated mutually in 3-dimensional metal matrix and ceramic matrix each one showing integrated structure unlike those which mix metal and ceramic which are made the objective simply, structure which is connected to continuous is acquired.

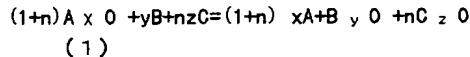
## [0012] Conformity of thermal expansion coefficient is decided by

ックスマトリクスの量比により決定される。また凹凸に富んだ網目構造でお互いの接触面積が大きいため金属マトリクスとセラミックスマトリクス間の界面強度が大きい。一旦セラミックスマトリクスが金属マトリクスの間に介在する網目構造が形成されるとそれが物質移動の拡散障害となる。

【0013】金属原料と酸化物原料の間で固相置換反応を行うと、金属原料と酸化物原料の間で酸素のやり取りによる物質移動がおこり、生成物の再配列が起こる。金属原料としてはTi, Fe, Crの群から選ばれた少なくとも一つを用い、酸化物原料としてPtO<sub>2</sub>, PdO, RuO<sub>2</sub>, NiO, CoO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Oの群から選ばれた少なくとも一つを用いると固相置換反応が可能となる。

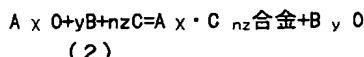
【0014】上述の固相置換反応における金属添加物または酸化物添加物は①サーメット生成の反応速度を低下させて組織を微細化し、②生成相の組成を変化させ、③微細な酸化物を分散させる。このようにしてサーメットの熱膨張率、機械的強度、電気導率を変化させることができる。①、③の場合には還元されにくいアルミナAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、マグネシアMgO、シリカSiO<sub>2</sub>、イットリヤY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ジルコニアZrO<sub>2</sub>等の微粒の酸化物を出発原料に添加する。②の場合には金属添加と酸化物添加の場合がある。

【0015】金属Cを添加する場合はCがBと同程度またはそれ以上に酸素との親和力が強い場合、例えばNiO-TiにCrやAlを加える場合は(1)式の反応を起こす。

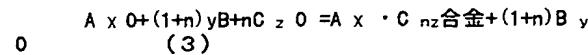


またCがBより酸素との親和力が弱い場合例えばNiO-TiにCuやPtを添加する場合は(2)式の反応が起こる。

### 【0016】



の反応が生じる。酸化物C<sub>z</sub>Oを添加する場合はC<sub>z</sub>OがBによって還元されるとすると、例えばNiO-TiにCoOやCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えるようなとき(3)式の反応が起こる。



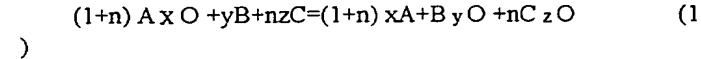
C<sub>z</sub>OがBによって還元されないときは例えばNiO-TiにSrOやBaOを加えるようなとき(4)式の反応が起こる。

weight ratio of metal matrix and theceramic matrix. In addition because mutual contact area is large with network structure which isrich to relief interface strength between metal matrix and ceramic matrix is large. Once when network structure where ceramic matrix lies between between metal matrix isformed that becomes scattering fault of substance migration.

[0013] When solid phase substitution reaction is done between metal starting material and oxide starting material, substance migration due to exchanging oxygen between metal starting material and oxide starting material happens, therearrangement of product happens. When at least one which is chosen from group of PtO<sub>2</sub>, PdO, RuO<sub>2</sub>, NiO, CoO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O making use of at least one which is chosen from group of Ti, Fe, Cr as metal starting material, as oxide starting material is used solid phase substitution reaction becomes possible.

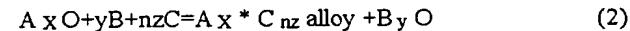
[0014] As for any metal addition product or oxide addition things in above-mentioned solid phase substitution reaction the circle-1.. reaction rate of cermet formation decreasing, narrowing to do structure, the circle-2.. composition of produced phase changing, circle-3.. microscopic oxide is dispersed, thermal expansion ratio, mechanical strength, electrical conductivity of cermet it can change this way. In case of circle-1..circle-3.. oxide of alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnesia MgO, silica SiO<sub>2</sub>, yttria Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zirconia ZrO<sub>2</sub> or other fine grain which is difficult to be reduced is added to starting material. In case of circle-2.. there is a case of metal addition and oxide addition.

[0015] When metal C is added, when C affinity of B and the same extent or oxygen is strong above that, when Cr and Al are added to for example NiO-Ti, reaction of Formula (1) is caused.

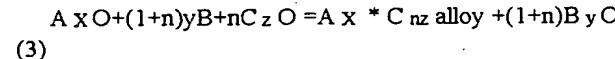


In addition when C affinity of oxygen is weaker than the B, when Cu and Pt are added in for example NiO-Ti, reaction of Formula (2) happens.

### [0016]

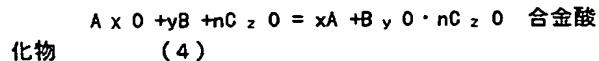


Reaction occurs. When oxide C<sub>z</sub>O is added, when we assume, that at C<sub>z</sub>O it is reduced by B, adds CoO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to for example NiO-Ti being, kind of when, reaction of Formula (3) happens.



C<sub>z</sub>O when being reduced by B SrO and BaO to the for example NiO-Ti, adds being, kind of when, reaction of Formula (4)

## 【0017】



固相置換反応において真空または不活性ガス中において室温から1400°Cの範囲で階段状の温度上昇が行われると急激な反応が抑えられる。

## 【0018】

【実施例】次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。

## 実施例1

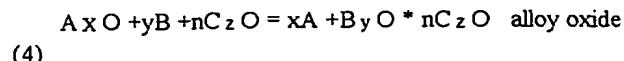
用いた金属粉末と酸化物粉末および添加物粉末の組成と粒径を表2、表3、表4に示す。酸化物粉末と金属粉末が所定のモル比になるよう混合し、ポリビニルアルコール水溶液を所定量加えて十分に混合した後、一軸プレスを用いて直径25mm、高さ3~5mmの円板または5×6×40mmの角柱になるよう200MPaの圧力で成形して成形体を形成した。

【0019】固相置換反応が $A_x O + yB \rightarrow xA + B_y O$ である場合に酸化物粉末と金属粉末の所定のモル比は1:yにし焼結時に雰囲気ガスによる酸化がある場合には1:y以上にする。添加物の配合比は添加物が還元されにくく合金酸化物を作らない場合には $A_x: B: \text{ 添加物の所定のモル比} = 1: y: \text{ 添加物モル量}$ とし、(1)の反応を起こす所定のモル比を $(1+n): y: n$ とする。(2)の反応を起こす場合は $1: y: n$ とする。(3)の反応を起こす場合は $1: (1+n)y: n$ とする。(4)の反応を起こす場合は $y: n$ とする。添加物を過剰に加えるときは20重量%が限度である。

【0020】得られた成形体をアルゴンガス雰囲気下で所定の温度で脱脂した後、250°C/hで昇温し、所定の温度で固相置換反応を進行させた。図1ないし図4はこの発明の実施例に係る固相置換反応の昇温パターンを示す線図である。図1で昇温パターンが幾つかの段数で構成されているが700°C以下で数回に分けて熱処理しているのはそれぞれの固相置換反応の断熱温度が高いため融解を伴う燃焼合成反応やテルミット反応のような急激な反応とならないようにして緻密な反応層を形成するためであり、1100°C以上で反応させる場合に900°Cで一定時間熱処理するの組織を均一化するためである。

happens.

## [0017]



In solid phase substitution reaction when from room temperature to stepped temperature rise is done in range of the 1400 °C, in in vacuum or inert gas you can hold down sudden reaction.

## [0018]

[Working Example(s)] Next Working Example of this invention is explained on basis of the drawing.

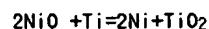
## Working Example 1

Composition and particle diameter of metal powder and oxide powder and additive powder which it uses are shown in Table 2, Table 3, Table 4. In order for oxide powder and metal powder to become specified mole ratio, mixing, the predetermined amount adding poly vinyl alcohol aqueous solution and after mixing to fully, in order to become disk of diameter 25 mm and height 3 to 5 mm or angular prism of 5 X 6 X 40 mm, making use of single screw press forming with pressure of 200 MPa it formed the molded article.

[0019] When solid phase substitution reaction is  $A_x O + yB \rightarrow xA + B_y O$  it designates specified mole ratio of oxide powder and the metal powder as 1:y, when sintering when there is a oxidation due to the atmosphere gas, it makes above 1:y. proportion of additive when additive to be reduced alloy oxide is not made difficult, designates specified mole ratio of  $A_x: B: \text{ additive}$  as 1:y: additive molar amount, designates specified mole ratio which causes reaction of (1) as  $(1+n): y: n$ . When reaction of (2) is caused, it makes 1:y:n. When reaction of (3) is caused, it makes 1:(1+n)y:n. When reaction of (4) is caused, it makes y:n. When adding additive to excess, 20 weight % is limit.

[0020] Molded article which it acquires under argon gas atmosphere with specified temperature degreasing after doing, temperature rise was done with 250 °C/hr, solid phase substitution reaction was advanced with specified temperature. Figure 1 through Figure 4 is line drawing which shows temperature rise pattern of solid phase substitution reaction which relates to Working Example of this invention. With Figure 1 temperature rise pattern is formed with several step number, but, Dividing into several times with 700 °C or below, what thermal processing it has done, because insulating temperature of respective solid phase substitution reaction is high, is, in order to form dense reaction layer, not to become sudden reaction like sintering and synthesis reaction and thermite reaction which accompany melting when it reacts with 1100 °C or higher what constant time thermal processing it does is with 900 °C in order making uniform to do weave.

【0021】酸化物 $A_xO$ が金属Aに還元され、金属Bは酸化されて酸化物 $B_yO$ を形成する。つまり固相内の酸素が置換される。例えば酸化物が $NiO$ で金属がTiの場合に



の反応が起こる。

【0022】

【表2】

| 物質 | Al       | Cr       | Fe       | Ti       | Ti       |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|
| 粒径 | -200mesh | -200mesh | -200mesh | -100mesh | -350mesh |

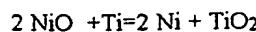
【0023】

【表3】

| 物質 | $Fe_2O_3$ | $Cr_2O_3$  | $Cu_2O$  | $PtO_2$  | $RuO_2$  | $NiO$    | $CoO$    |
|----|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 粒径 | $2\mu m$  | $0.5\mu m$ | $2\mu m$ |

【0024】

[0021] Oxide  $A_xO$  is reduced by metal A, metal B oxidation being done, forms oxide  $B_yO$ . In other words oxygen inside solid phase is substituted. for example oxide being  $NiO$ , metal is Ti to when



Reaction happens.

[0022]

[Table 2]

[0023]

[Table 3]

[0024]

【表4】

[Table 4]

| 物質 | Al                             | Co               | Mn                             | Mo        | Ni               | W         | Y                |
|----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|
| 粒径 | -200<br>mesh                   | 2 $\mu$ m        | -200<br>mesh                   | 2 $\mu$ m | 3 $\mu$ m        | 2 $\mu$ m | -20<br>mesh      |
| 物質 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO              | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO       | SiO <sub>2</sub> | SrO       | TiO <sub>2</sub> |
| 粒径 | 0.5<br>$\mu$ m                 | 3 $\mu$ m        | 0.5<br>$\mu$ m                 | 2 $\mu$ m | 0.5<br>$\mu$ m   | 3 $\mu$ m | 0.7<br>$\mu$ m   |
| 物質 | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | ZrO <sub>2</sub> |                                |           |                  |           |                  |
| 粒径 | 4 $\mu$ m                      | 0.4 $\mu$<br>m   |                                |           |                  |           |                  |

このようにしておだやかな固相置換反応が進行すると固相の相組成は還元体の金属Aと酸化物B+yOが複合的に絡み合った3次元的で連続的網目構造が形成される。通常のサーメット製造法のように目的とする金属と酸化物を混合焼結した場合には単に焼結するだけであるが、固相置換反応では酸素のやりとりによる物質移動のため生成物の再配置が起こり、結果として互いに混ざり合ったような三次元的な網目構造になる。

【0025】表5に固相置換反応で得られた代表的なNi-TiO<sub>2</sub>サーメット焼結体の諸特性を示す。ここで気孔率はアルキメデス法で測定し、強度はJIS-R1601の4点曲げ試験法で測定し、熱膨張率はArガス雰囲気中で室温から1000°Cの温度範囲で測定し、ガス透過率は室温でN<sub>2</sub>ガスを用いて測定した。

【0026】

When calm solid phase substitution reaction advances this way as for or phase composition of solid phase the metal A and oxide B+yO of reduction product in compound continuous mesh structure are formed with entangled 3-dimensional. Like conventional cermet production method when it mixes sinters metal and oxide which are made object you sinter just simply, but with solid phase substitution reaction because of the substance migration due to exchanging oxygen redeployment of product happens, becomes kind of three-dimensional mesh structure to blend mutually as result.

[0025] Characteristic of representative Ni-TiO<sub>2</sub> cermet sinter which in Table 5 is acquired with solid phase substitution reaction are shown. Here it measured porosity with Archimedes method, measured strength with the 4-point bending test method of JIS-R1601, in Ar gas atmosphere from room temperature measured thermal expansion ratio with temperature range of 1000 °C, it measured gas permeability with room temperature making use of N<sub>2</sub> gas.

[0026]

【表5】

[Table 5]

| サンプルNo | Ti粒径     | 昇温バーツ | 気孔率   | 強度     | 熱膨張率                  | ガス透過率*                |
|--------|----------|-------|-------|--------|-----------------------|-----------------------|
| 1      | -350mesh | 図1    | 42.4% | 41MPa  | $11.3 \times 10^{-8}$ | —                     |
| 2      | -100mesh | 図1    | 38.5% | 51MPa  | $11.4 \times 10^{-8}$ | —                     |
| 3      | -350mesh | 図2    | 36.8% | 77MPa  | —                     | —                     |
| 4      | -350mesh | 図2    | 36.3% | —      | —                     | $1.23 \times 10^{-3}$ |
| 5      | -100mesh | 図2    | 34.9% | —      | —                     | $3.91 \times 10^{-3}$ |
| 6      | -350mesh | 図3    | 30.0% | —      | —                     | $2.46 \times 10^{-3}$ |
| 7      | -350mesh | 図3    | 27.5% | 127MPa | —                     | —                     |
| 8      | -350mesh | 図4    | 22.5% | 147MPa | —                     | —                     |
| 9      | -350mesh | 図4    | 19.8% | 176MPa | —                     | —                     |

備考 \*:  $\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$ 

表1と表5を比較すると本発明に基づくサンプルは熱膨張率はやや大きいが、明らかに強度が増加しており、またガス透過率も高くなっている。そこでサンプルNo7について比抵抗測定試験と焼結性測定試験を行った。比抵抗は4端子法を用い水素雰囲気中1000°Cの温度で測定した。また焼結性測定試験は水素雰囲気中1000°Cで1000h放置した後のNiもしくはNi相のモロロジーを観察して代表的なNiもしくはNi相の粒径で評価した。結果を表6に表1の従来基板との比較で示す。

【0027】

【表6】

| 基板種類 | 組成                        | 比抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$ | 収縮率  |
|------|---------------------------|------------------------------|------|
| 従来基板 | 51vol%Ni-YSZ              | $2.0 \times 10^{-3}$         | 0.5% |
| 本発明  | 67mol%Ni-TiO <sub>2</sub> | $8.2 \times 10^{-3}$         | 0%   |

表6より本発明は比抵抗が小さくさらに1000°Cで1000h放置した後の収縮率はゼロでありしたがって電気電導性に優れ

When Table 1 and Table 5 are compared, as for sample which is based on this invention as for thermal expansion ratio it is a little large, but the strength has increased clearly, in addition also gas permeability has become high. specific resistance measurement test and sintering behavior measurement test were done then concerning sample No7. It measured specific resistance with temperature of 1000 °C in hydrogen atmosphere making use of 4-terminal method. In addition 1000h after leaving, observing Ni or morphology of Ni phase with 1000 °C in hydrogen atmosphere, you appraised sintering behavior measurement test with the particle diameter of representative Ni or Ni phase. result in Table 6 Table 1 is shown until recently with comparison with substrate.

[0027]

[Table 6]

That from Table 6, this invention specific resistance is small, it understands furthermore 1000h after leaving, shrinkage ratio is zero

、難焼結性であることがわかる。図5はこの発明の実施例に係るNi-TiO<sub>2</sub>アノードセル基板断面の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【0028】試料は表5のサンプルNo.3である。明らかにNi相の3次元的な連続的網目構造9が形成されており、TiO<sub>2</sub>相の3次元的な連続的網目構造10も形成されており、それらの複合的に絡み合った3次元的な連続的網目構造が形成されていることがわかる。このように本発明のアノードセル基板は固相置換反応により還元体の金属Niと酸化物TiO<sub>2</sub>が複合的に絡み合った3次元的で連続的網目構造が形成されるため、高強度で電気電導性に優れガス透過率も高く熱膨張率もYSZと同等で難焼結性のセル基板を得ることができる。

【0029】なお、本発明は実施例でNi-TiO<sub>2</sub>の場合を開示したが、同様に表7、表8、表9に示す組合せのサーメットも得られており、それらのいずれのサーメットもセル基板に適することがわかった。

【0030】

【表7】

| 出発材料 |                                | 固相置換<br>反応体(サ<br>ーメット) |
|------|--------------------------------|------------------------|
| 金属   | 酸化物                            |                        |
| Ti   | PtO <sub>2</sub>               | Pt-TiO <sub>2</sub>    |
| Ti   | RuO <sub>2</sub>               | Ru-TiO <sub>2</sub>    |
| Ti   | NiO                            | Ni-TiO <sub>2</sub>    |
| Ti   | CoO                            | Co-TiO <sub>2</sub>    |
| Ti   | FeO                            | Fe-TiO <sub>2</sub>    |
| Ti   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr-TiO <sub>2</sub>    |
| Ti   | Cu <sub>2</sub> O              | Cu-TiO <sub>2</sub>    |
| Ti   | PdO                            | Pd-TiO <sub>2</sub>    |

【0031】

with the 1000 °C and therefore it is superior in electrical conductivity, is difficult sintering. Figure 5 is electron microscope photograph which shows crystal structure of Ni-TiO<sub>2</sub> anode cell substrate cross section which relates to Working Example of this invention.

[0028] Sample is sample No.3 of Table 5. 3-dimensional continuous mesh structure 9 of Ni phase is formed clearly, also 3-dimensional continuous mesh structure 10 of TiO<sub>2</sub> phase is formed, and it understands that entangled 3-dimensional continuous mesh structure is formed to those compound. This way anode cell substrate of this invention because metal Ni and oxide TiO<sub>2</sub> of the reduction product in compound continuous mesh structure is formed with entangled 3-dimensional with solid phase substitution reaction, in high strength is superior in electrical conductivity and gas permeability to be high also the thermal expansion ratio is equal to YSZ and cell substrate of difficult sintering can be acquired.

[0029] Furthermore, this invention disclosed case of Ni-TiO<sub>2</sub> with Working Example, but also cermet of combination which is shown in same way in Table 7, Table 8, Table 9 was acquired, it is understood that those each cermet are suited for cell substrate.

[0030]

[Table 7]

[0031]

[表8]

| 出発材料 |                                | 固相置換<br>反応体(サ<br>ーメット)            |
|------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 金属   | 酸化物                            |                                   |
| Cr   | PtO <sub>2</sub>               | Pt-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Cr   | RuO <sub>2</sub>               | Ru-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Cr   | NiO                            | Ni-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Cr   | CoO                            | Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Cr   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Cr   | Cu <sub>2</sub> O              | Cu-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Cr   | PdO                            | Pd-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

[0032]

[表9]

| 出発材料 |                   | 固相置換<br>反応体(サ<br>ーメット)                    |
|------|-------------------|---|
| 金属   | 酸化物               |   |
| Fe   | PtO <sub>2</sub>  | Pt-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         |
| Fe   | RuO <sub>2</sub>  | Ru-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         |
| Fe   | NiO               | Ni-Fe O                                   |
| Fe   | CoO               | Co-Fe O                                   |
| Fe   | PdO               | Pd-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         |
| Fe   | Cu <sub>2</sub> O | Cu-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>-FeO |

実施例2

図7はこの発明の実施例に係る Ni-TiO<sub>2</sub>サーメット焼結体につき気孔率と機械的強度の関係を示す線図である。明らかに気孔率が小さくなるほど強度も大きくなり、外挿法により気孔率0%の強度を求めるに約300MPaになることがわか

[0032]

[Table 9]

Working Example 2

Figure 7 is line drawing which shows relationship of porosity between mechanical strength concerning Ni-TiO<sub>2</sub> cermet sinter which relates to Working Example of this invention. When also extent strength where becomes clearly porosity small becomes large, seeks

る。そこでできるだけ気孔率が小さくなるようペレットを作製し焼結体を形成した。その結果を表10、表11に示す。

[0033]

[表10]

| 組成                        | 気孔率 | 強度     | 熱膨張率                  |
|---------------------------|-----|--------|-----------------------|
| 67mol%Ni-TiO <sub>2</sub> | 3%  | 271MPa | 11.3×10 <sup>-6</sup> |

[0034]

[表11]

| 組成                        | 伝透率                   | 比抵抗                       |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 67mol%Ni-TiO <sub>2</sub> | 2.16×10 <sup>-7</sup> | 4.3×10 <sup>-3</sup> Ω·cm |

表10と表11より本発明に基づく焼結体はできるだけ緻密質とすることにより平板型固体電解質燃料電池のセパレータにも用いることが可能なことがわかる。本発明に基づく緻密質焼結体をセパレータに用いる場合、本発明に基づく緻密質焼結体をセパレータ基板とし、その一方の主面を金属成分であるNiが高温空気酸化されないようにランタンペロブスカイト複合酸化物でコーティングして耐酸化層として両立性を付与しセパレータを構成する。そこで表10、表11の緻密質焼結体を用いてセパレータを作製した。すなわち緻密質焼結体の一方の主面に(La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub>をプラズマ溶射法により約200 μmコーティングした。あるいは緻密質焼結体の一方の主面にLa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.22</sub>CrO<sub>3</sub>をプラズマ溶射法により約200 μm厚さにコーティングした後、水素雰囲気中で1200°Cで2h熱処理した。La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.22</sub>CrO<sub>3</sub>を溶射した試料を水素雰囲気中で熱処理する理由は熱処理によりLa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.22</sub>CrO<sub>3</sub>が液相となり緻密質化するためである。

[0035] 図6はこの発明の実施例に係るセパレータ基板の電気伝導度測定試験装置を示す配置図である。電気伝導度測定試験装置は耐酸化層2で被覆されたセパレータ基

強度 of porosity 0% with extrapolation it understands that it becomes approximately 300 MPa. Then in order as much as possible for porosity to become small, the pellet was produced, sinter was formed. Result is shown in Table 10, Table 11.

[0033]

[Table 10]

[0034]

[Table 11]

As for sinter which is based on this invention it understands from the Table 10 and Table 11 that it is possible to use for also separator of the flat sheet type solid electrolyte fuel cell, by making dense as much as possible. When dense sinter which is based on this invention is used for separator, it designates dense sinter which is based on this invention as separator substrate, in order on other hand main surface Ni which is a metal component high temperature air oxidation not to be done, coating doing with lanthanum perovskite composite oxide, it grants compatibility characteristic as oxidation-resistant layer and forms separator. separator was produced then making use of dense sinter of Table 10, Table 11. Namely (La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub> approximately 200 μm coating was done in main surface of one side of dense sinter with plasma flame spraying method. Or in main surface of one side of dense sinter La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.22</sub>CrO<sub>3</sub> in approximately 200 μm thickness coating after doing, in hydrogen atmosphere 2h thermal processing was done with the 1200 °C with plasma flame spraying method. densification to do is in order sample which La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.22</sub>CrO<sub>3</sub> flame spraying is done as for reason which thermal processing is done La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.22</sub>CrO<sub>3</sub> becomes the liquid phase in hydrogen atmosphere depending upon thermal processing.

[0035] Layout diagram which shows electrical conductivity measurement test equipment of separator substrate which relates to the Working Example of this invention there is a Figure 6.

板3の両面に空気1または3%加湿水素6を供給する。装置はアルミナ管8に収納される。空気1または3%加湿水素6の周囲には窒素5が流される。1000°Cでその電気伝導性を検討した。時間は1h後と1000h後である。その結果を比抵抗で表12に示す。比抵抗は4端子法で測定した。

[0036]

【表12】

| セパレータ種類     | La(Sr)MnO <sub>3</sub> /Ni-TiO <sub>2</sub>                              | La(Ca)CrO <sub>3</sub> /Ni-TiO <sub>2</sub>          |   |
|-------------|--|--|---|
| セパレータ基板組成   | 67mol%Ni-TiO <sub>2</sub>  | 67mol%Ni-TiO <sub>2</sub>                            |   |
| セパレータ層組成    | (La <sub>0.88</sub> Sr <sub>0.12</sub> ) <sub>0.9</sub> MnO <sub>3</sub> | La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub> |   |
| 比<br>抵<br>抗 | 1000°C, 1h   | $8.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$          | $8.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ |
|             | 1000°C, 1000h  | $8.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$          | $8.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ |

このように本発明によれば緻密質の焼結体をセパレータ基板とし、その一方の主面をランタンペロブスカイト複合酸化物でコーティングして耐酸化層として両立性を付与することによりセパレータを構成することができる。なお本発明は実施例でNi-TiO<sub>2</sub>の場合を詳しく開示したが、同様に表7、表8、表9に示す組合せのサーメットに対しても表12のランタンペロブスカイト複合酸化物をコーティングすることにより表12と同等の特性も得られており、それらのいずれのサーメットもセパレータ基板に適することがわかった。

[0037]

【発明の効果】この発明によればセル基板またはセパレータ基板の少なくとも一つが3次元的に入り組んだ網目構造を示す金属マトリクスとセラミックスマトリクスの絡み合ったサーメットであるので金属マトリクスとセラミックスマトリクスはそれぞれ一体構造を示して連続的に繋がっているためサーメットの機械的強度、電気導性が高まる。またサーメットの熱膨張率についても金属マトリクスとセラミックスマトリクスの量比により決定することができ、さらにセラミックスマトリクスが金属マトリクスの間に介在して金属マトリクスの焼結が防止される。このようにして機械的強度、電気導性、熱的整合性に優れ難焼結性のセル基板またはセパレータ基板が得られる。

electrical conductivity measurement test equipment supplies air 1 or 3 % humidified hydrogen 6 to both surfaces of separator substrate 3 which was covered with oxidation-resistant layer 2. equipment is stored up in alumina tube 8. nitrogen 5 is let flow in surroundings of air 1 or 3 % humidified hydrogen 6. electrical conductivity was examined with 1000 °C. Time is after 1h and after 1000h. Result with specific resistance is shown in Table 12. It measured specific resistance with 4-terminal method.

[0036]

[Table 12]

This way according to this invention sinter of dense is designated as separator substrate, on other hand main surface coating is done with the lanthanum perovskite composite oxide, separator can be formed by granting compatibility characteristic as oxidation-resistant layer. Furthermore this invention disclosed case of Ni-TiO<sub>2</sub> in detail with the Working Example, but also characteristic which is equal to Table 12 by coating doing lanthanum perovskite composite oxide of Table 12 vis-a-vis cermet of combination which is shown in same way in Table 7, Table 8, Table 9, was acquired, it is understood that those each cermet are suited for separator substrate.

[0037]

[Effects of the Invention] According to this invention, because it is a intermingled cermet of metal matrix and the ceramic matrix which show network structure where at least one of cell substrate or the separator substrate is complicated in 3-dimensional, as for metal matrix and ceramic matrix showing integrated structure respectively, because it has been connected to the continuous, mechanical strength, electrical conductivity of cermet increases. In addition concerning thermal expansion ratio of cermet, it is possible to decide with weight ratio of metal matrix and ceramic matrix furthermore ceramic matrix lies between between metal matrix and sintering metal matrix is prevented. It is superior in mechanical strength, electrical conductivity, thermal conformity and this way cell substrate or separator substrate of the difficult

【0038】金属原料と酸化物原料の間で固相置換反応を行うと、金属原料と酸化物原料の間で酸素のやり取りによる物質移動がおこり、生成物の再配列が起こり三次元の網目構造が生成する。金属原料としてはTi, Fe, Crの群から選ばれた少なくとも一つを用い、酸化物原料としてPtO<sub>2</sub>, PdO, RuO<sub>2</sub>, NiO, CoO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Oの群から選ばれた少なくとも一つを用いると固相置換反応が可能となりセラミックスマトリクスはTiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の群から選れた少なくとも一つであり、金属マトリクスはPt, Pd, Ru, Ni, Co, Fe, Cuの群から選ばれた少なくとも一つであるサーメットが生成する。

【0039】金属添加物としてAl, Co, Mn, Mo, Ni, W, Yの群から選ばれた少なくとも一つ、酸化物添加物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>から選ばれた少なくとも一つを用いるとサーメット生成の反応速度を低下させて組織を微細化したり、生成相の組成を変化させたり、微細な酸化物を分散させたりしてサーメットの特性に変化を与え熱膨張率、機械的強度、電気電導率に優れた基板が得られる。

【0040】固相置換反応において真空または不活性ガス中において室温から1400°Cの範囲で階段状の温度上昇が行われると急激な反応が抑えられ焼鈍処理による微細な結晶組織が成長し機械的な強度に優れる基板が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る固相置換反応の昇温パターンを示す線図

【図2】この発明の実施例に係る固相置換反応の昇温パターンを示す線図

【図3】この発明の実施例に係る固相置換反応の昇温パターンを示す線図

【図4】この発明の実施例に係る固相置換反応の昇温パターンを示す線図

【図5】この発明の実施例に係るNi-TiO<sub>2</sub>アノードセル基板断面の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

sintering is acquired.

[0038] When solid phase substitution reaction is done between metal starting material and oxide starting material, substance migration due to exchanging oxygen between metal starting material and oxide starting material happens, therearrangement of product happens and network structure of three-dimensional forms. When at least one which is chosen from group of PtO<sub>2</sub>, PdO, RuO<sub>2</sub>, NiO, CoO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O making use of at least one which is chosen from group of Ti, Fe, Cr as metal starting material, as oxide starting material is used solid phase substitution reaction becomes possible and as for ceramic matrix it is at least one which can be selected from group of TiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, thecermet which is at least one which is chosen from group of Pt, Pd, Ru, Ni, Co, Fe, Cu forms metal matrix.

[0039] Making at least one and oxide addition ones which are chosen from group of the Al, Co, Mn, Mo, Ni, W, Y, as metal addition product when it uses at least one which is chosen from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, reaction rate of cermet formation decreasing, narrowing doing the structure, composition of produced phase changing, dispersing microscopic oxide it gives change to characteristic of cermet and substrate which is superior in the thermal expansion ratio, mechanical strength, electrical conductivity is acquired.

[0040] When from room temperature stepped temperature rise is done in range of 1400 °C, in the vacuum or inert gas in solid phase substitution reaction, you can hold down sudden reaction, microscopic crystal structure due to the annealing grows, substrate which is superior in mechanical strength is acquired.

#### 【Brief Explanation of the Drawing(s)】

[Figure 1] Plot which shows temperature rise pattern of solid phase substitution reaction which relates to the Working Example of this invention.

[Figure 2] Plot which shows temperature rise pattern of solid phase substitution reaction which relates to the Working Example of this invention.

[Figure 3] Plot which shows temperature rise pattern of solid phase substitution reaction which relates to the Working Example of this invention.

[Figure 4] Plot which shows temperature rise pattern of solid phase substitution reaction which relates to the Working Example of this invention.

[Figure 5] Electron microscope photograph which shows crystal structure of Ni-TiO<sub>2</sub> anode cell substrate cross section which relates to the Working Example of this invention.

【図6】この発明の実施例に係るセパレータ基板の電気伝導度測定試験装置を示す配置図

【図7】この発明の実施例に係る Ni-TiO<sub>2</sub>サーメット焼結体につき気孔率と機械的強度の関係を示す線図

【符号の説明】

- 1 空気
- 2 セパレータ層
- 3 セパレータ基板
- 4 ガスケットリング
- 5 空素
- 6 3%加湿水素
- 7 リード線
- 8 アルミナ管
- 9 金属マトリクス
- 10 セラミックスマトリクス

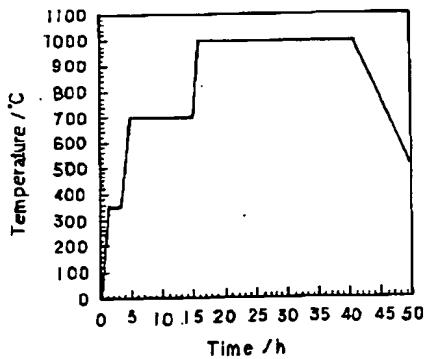
[Figure 6] Layout diagram which shows electrical conductivity measurement test equipment of separator substrate which relates to the Working Example of this invention.

[Figure 7] Line drawing which shows relationship of porosity between mechanical strength concerning Ni-TiO<sub>2</sub> cermet sinter which relates to Working Example of this invention.

【Explanation of Reference Signs in Drawings】

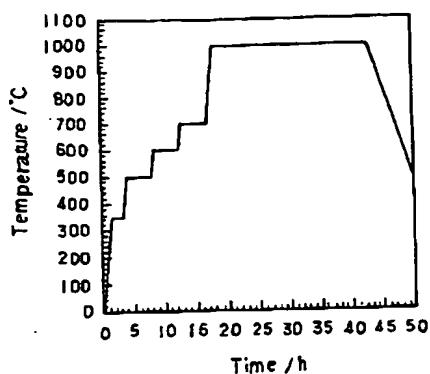
- 1 air
- 2 separator layer
- 3 separator substrate
- 4 gasket ring
- 5 nitrogen
- 6 3% humidified hydrogen
- 7 lead line
- 8 alumina tube
- 9 metal matrix
- 10 ceramic matrix

【図1】



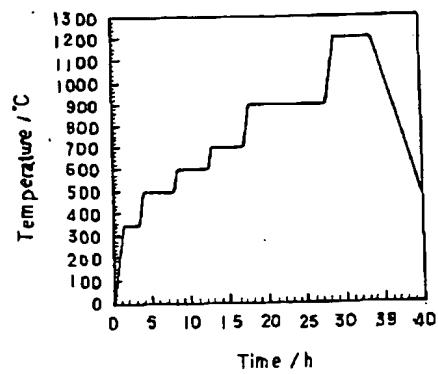
[Figure 1]

[図 2]



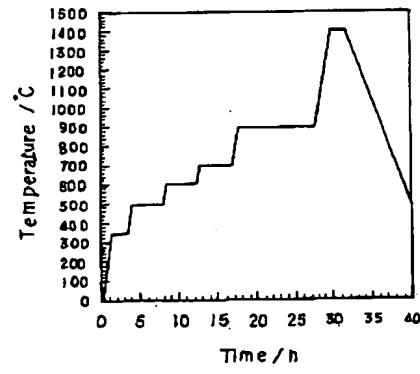
[Figure 2]

[図 3]



[Figure 3]

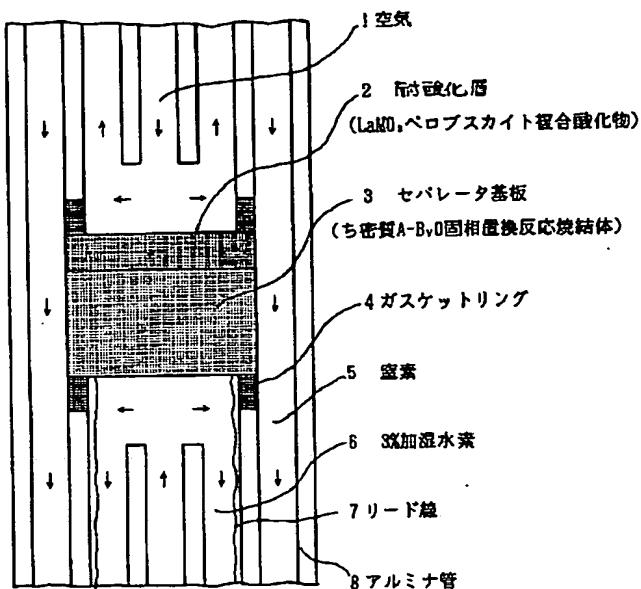
[図 4]



[Figure 4]

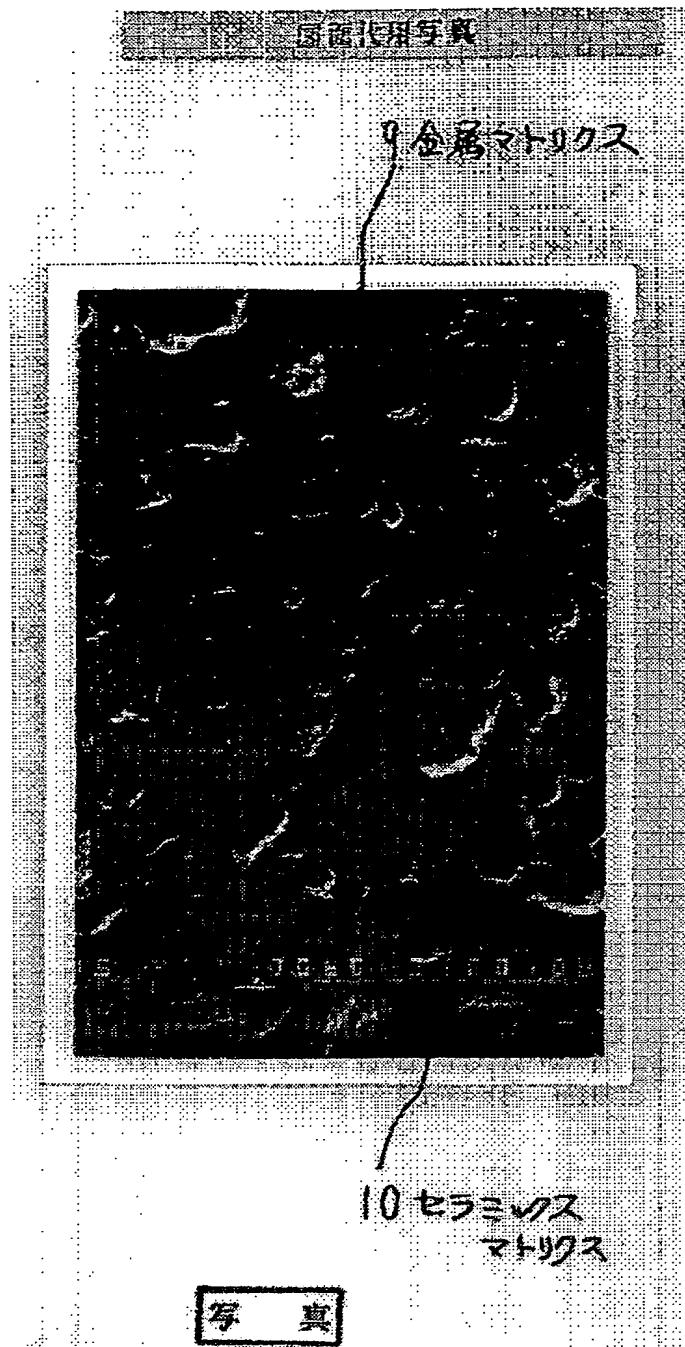
[図6]

[Figure 6]



[図5]

[Figure 5]



[Figure 7]

